



2812

RECEIVED

OCT 30 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

FILE APPLICATION OF: Michihori NISHIOKA WA, et al.

GAU: 2812

SERIAL NO: 09/938,589

EXAMINER:

TC 2800 MAIL ROOM

FILED: August 27, 2001



FOR: CHEMICAL MECHANICAL POLISHING STOPPER FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF CHEMICAL MECHANICAL POLISHING

REQUEST FOR PRIORITY

RECEIVED  
MAY 06 2003  
GROUP 1700

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-257536	August 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 1.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED  
SEP 09 2002  
TC 1700  
RECEIVED  
OCT 09 2002  
TC 1700

Respectfully Submitted,

WILLIAM E. BEAUMONT  
REGISTRATION NUMBER 30,996

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

RECEIVED  
OCT 2 2002  
TECHNOLOGY CENTER 2800

14

09/938,589

575



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-257536

出 願 人

Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

RECEIVED

MAY 06 2003

GROUP 1700

RECEIVED  
OCT 30 2001  
2800 MAIL ROOM

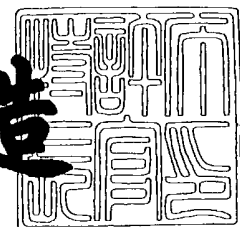
RECEIVED  
OCT - 2 2002  
TECHNOLOGY CENTER 2800

RECEIVED  
SEP 09 2002  
TC 1700

2001年 8月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



特 2000-257536

【書類名】 特許願

【整理番号】 8945

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール  
株式会社内

【氏名】 西川 通則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール  
株式会社内

【氏名】 岡田 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール  
株式会社内

【氏名】 山田 欣司

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本 栄一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013066

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学機械研磨ストッパー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方ならびに

(B) 有機溶剤

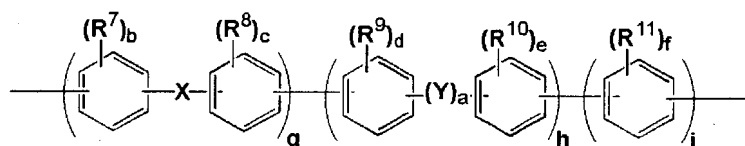
を含有する溶液を塗布並びに焼成することにより得られる化学機械研磨ストッパー。

【請求項2】 請求項1において、溶液が更に (C) ラジカル発生剤、重合性の二重結合を含有する化合物、重合性の三重結合を含有する化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする化学機械研磨ストッパー。

【請求項3】 (A) 成分が下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する重合体および(2)で表される繰り返し構造単位を有する重合体もしくはいずれか一方であることを特徴とする請求項1記載の化学機械研磨ストッパー。

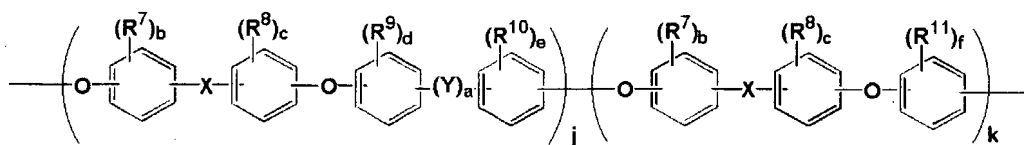
一般式(1)

【化1】



一般式(2)

【化2】



( $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは $-C(Q)Q'-$ (ここでQ、Q'は同一であっても異なってもよく、ハロゲ

ン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO<sub>2</sub>- およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、b~fは0~4の整数を示し、gは5~100モル%、hは0~95モル%、iは0~95モル% (ただし、g+h+i=100モル%)、jは0~100モル%、kは0~100モル% (ただし、j+k=100モル%)

【請求項4】 (A)成分が、重合体中に炭素数1~20の炭化水素基を含有することを特徴とする請求項1および請求項3記載の化学機械研磨ストッパー。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化学機械研磨ストッパー膜に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体装置の製造における配線パターンが設けられたウェハの化学機械研磨(以下、「CMP」ということもある。)において、SiO<sub>2</sub>、フッ素ドーブSiO<sub>2</sub>、有機・無機SOG (Spin-on glass) 材料などからなる層間絶縁膜や、SiN、Si-C、SiO<sub>2</sub>などのバリア膜をCMP処理によるダメージから保護するためのストッパー膜に関する。

##### 【0002】

##### 【従来技術】

半導体装置における層間絶縁膜やバリア膜等のCMPに用いられる研磨剤として、従来より、コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナ等の無機粒子を含む水系分散体が多用されている。しかし、これらの水系分散体を用いるCMP処理を行うと、層間絶縁膜やバリア膜にスクラッチや膜剥がれが生じやすいという問題がある。

##### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、層間絶縁膜やバリア膜な

どの上層に特定の塗膜を積層することで、CMPによる層間絶縁膜やバリア膜のダメージを低減することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方ならびに (B) 有機溶剤を含有する溶液を塗布並びに焼成することにより得られる化学機械研磨ストッパーに関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

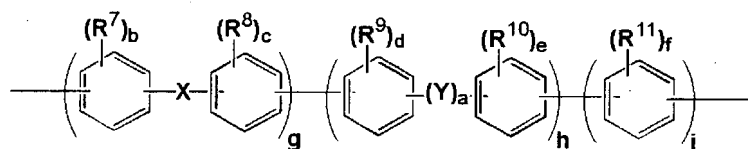
(A) 成分

本発明の (A) 成分は、芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方であり、下記一般式で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (1)」という) および下記一般式 (2) で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (2)」という) が好ましい。

一般式 (1)

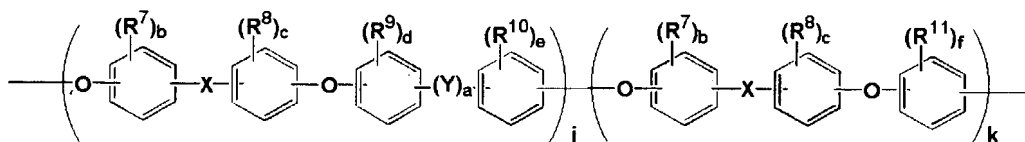
【0006】

【化3】



一般式 (2)

【化4】



( $R^7 \sim R^{11}$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子、X

は  $-CQQ'-$  (ここで  $Q, Q'$  は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $Y$  は  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、 $a$  は0または1を示し、 $b \sim f$  は0~4の整数を示し、 $g$  は5~100モル%、 $h$  は0~95モル%、 $i$  は0~95モル% (ただし、 $g + h + i = 100$ モル%)、 $j$  は0~100モル%、 $k$  は0~100モル% (ただし、 $j + k = 100$ モル%)

なお、(A) 成分を構成する重合体(1) および重合体(2) 中には、炭素数1~20の炭化水素基を含有することが、塗膜の耐熱を向上させる面から好ましい。

また、重合体(1) および重合体(2) の繰り返し構造単位は、 $X$  に対してパラ位で連結されているのが、高分子量の重合体を得られる面から好ましい。

#### 【0007】

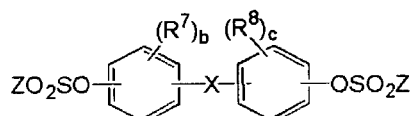
重合体(1) ;

式(1) で表される重合体は、例えば、下記式(3) に示す化合物を含むモノマーを遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合することによって製造することができる。

#### 【0008】

一般式(3)

【化5】



(式中、 $R^7, R^8$  はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、 $X$  は  $-CQQ'-$  (ここで、 $Q, Q'$  は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $b, c$  は0~4の整数を示し、 $Z$  はアルキル基、ハロゲン化ア

ルキル基またはアリール基を示す。)

【0009】

上記一般式(3)中のXを構成するQ, Q'のうち、アルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基など；ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など；アリールアルキル基としては、ベンジル基、ジフェニルメチル基など；アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0010】

また、上記式(3)中の、 $-OSO_2Z$ を構成するZとしては、アルキル基として、メチル基、エチル基など；ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など；アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、p-トリル基、p-ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。

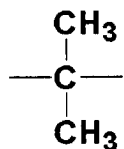
上記一般式(3)中のXとしては、下記一般式(4)～(9)に示す2価の基が好ましい。

これらのうちでは、一般式(9)に示すフルオレニレン基がさらに好ましい。

【0011】

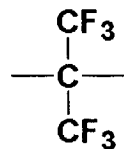
一般式(4)

【化6】



一般式(5)

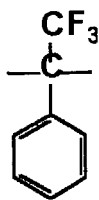
【化7】



一般式(6)

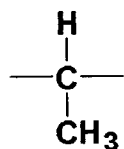


【化 8】



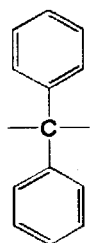
一般式 (7)

【化 9】



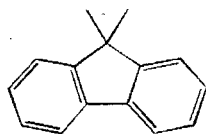
一般式 (8)

【化 10】



一般式 (9)

【化 11】



【0012】

上記一般式 (3) に示す化合物 (モノマー) の具体例としては、例えば、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) メタン、

ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン

、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) プロパン

、

2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフ

ェニルメタン、

2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン

、  
2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロ  
パン、

2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プ  
ロパン、

2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン

、  
2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プ  
ロパン、

2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロ  
パン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン

9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレ  
ン、

9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フ  
ルオレン、

9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フル  
オレン、

9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオ  
レン、

ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン

、  
ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニル  
メタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、

9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、

ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタン、

2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)メタン、

ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、

2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)フルオレ

ン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) メタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、

ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)

メタン、

ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、

ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)、

2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、

2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、

ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタン、

2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、

ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、

2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フ

ルオレン、

9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、

9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) メタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、

ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタン

などを挙げるができる。

本発明においては、上記一般式 (3) に示す化合物を 2 種以上共重合することもできる。



## 【 0 0 1 3 】

上記一般式（3）に示す化合物は、例えば、下記の製法によって合成することができる。

すなわち、ビスフェノール化合物〔例えば、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン〕およびビスフェノール化合物の2当量以上の塩基を溶媒に溶かす。このとき、ピリジンなどを溶媒として用いて、溶媒と塩基との両方の役割を兼用させてもよい。また、必要に応じて、4-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を加えてもよい。

## 【 0 0 1 4 】

次いで、スルホン酸クロライド（無水物）（例えば、メタンスルホン酸クロライド）を15℃以下に保持しながら、5～60分かけて乾燥窒素気流下に滴下する。その後、その温度で0～60分攪拌したのち、室温に戻し、0～24時間攪拌し、懸濁液を作成する。得られた懸濁液を3～20倍量の氷水に再沈殿させ、その沈殿を回収し、再結晶などの操作を繰り返して、結晶としてビススルフォネート化合物を得ることができる。

## 【 0 0 1 5 】

あるいは、まず、ビスフェノール化合物〔例えば、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン〕を水酸化ナトリウム水溶液などの2当量のアルカリ水溶液に溶かす。その一方、スルホン酸クロライド（無水物）（例えば、メタンスルホン酸クロライド）をトルエン、クロロホルムなどの有機溶媒に溶かす。次いで、これらに必要なに応じてアセチルトリメチルアンモニウムクロライドなどの相間移動触媒を加えたのち、激しく攪拌する。その後、反応して得られた有機層を精製することによっても、目的のビススルフォネート化合物を得ることができる。

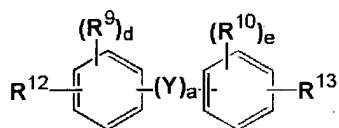
## 【 0 0 1 6 】

本発明においては、上記一般式（3）に示す化合物の少なくとも1種と、下記一般式（10）～（11）に示す化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを共重合させてもよい。

## 【 0 0 1 7 】

一般式 (10)

【化 12】



【0018】

〔一般式 (10) 中、R<sup>9</sup> ～R<sup>10</sup> はそれぞれ独立して炭素数 1 ～20 の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ～20 のアルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子、R<sup>12</sup> ～R<sup>13</sup> は、 $-\text{OSO}_2-\text{Z}$  (ここで、Z はアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。)、塩素原子、臭素原子または沃素原子を示し、Y は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも 1 種であり、a は 0 または 1 を示し、d, e は 0 ～4 の整数を示す。〕

【0019】

R<sup>9</sup> ～R<sup>10</sup> のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1 価の有機基としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリール基として、プロペニル基など、アリール基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。また、 $-\text{OSO}_2-\text{Z}$  を構成する Z としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリール基として、フェニル基、p-トリル基、p-フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0020】

上記一般式 (10) に示す化合物としては、例えば、

4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、

4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、

4, 4'-ジブromoビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、

4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、

4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、

4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ  
ビフェニル、

4, 4'-ジブromoオクタフルオロビフェニル、

4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、

3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス(4-フルオロベンゼンスルフォニロキ  
シ)ビフェニル、

4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、

4, 4'-ジブromo-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、

4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、

ビス(4-クロロフェニル)スルフォン、

4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、

2, 4'-ジクロロベンゾフェノン

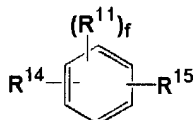
などを挙げることができる。

上記一般式(10)に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わ  
せて用いることができる。

【0021】

一般式(11)

【化13】



【0022】

[一般式(11)中、 $R^{11}$ は、炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニト  
ロ基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリアル基またはハロゲン原子、 $R^{14}$   
~ $R^{15}$ は、 $-OSO_2Z$ (ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル  
基またはアリアル基を示す。)、塩素原子、臭素原子または沃素原子を示し、f  
は0~4の整数を示す。]

【0023】

$R^{11}$ のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1価の有機基として

は、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリル基として、プロペニル基など、アリアル基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げる事ができる。また、 $-OSO_2Z$  を構成する Z としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリアル基として、フェニル基、p-トリル基、p-フルオロフェニル基などを挙げる事ができる。

## 【 0 0 2 4 】

上記一般式 (11) に示す化合物としては、例えば、

o-ジクロロベンゼン、o-ジブromoベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,3-ジクロロトルエン、2,3-ジブromoトルエン、2,3-ジヨードトルエン、3,4-ジクロロトルエン、3,4-ジブromoトルエン、3,4-ジヨードトルエン、2,3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3,4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブromoベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジブromoトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジブromoトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブromoトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジブromoベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブromoトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジブromo-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,4-ジクロロベンジルアルコール、3,5-ジクロロベンジルアルコール、2,4-ジブromoベンジルアルコール、3,5-ジブromoベンジルアルコール、3,5-ジクロロフェノール、3,5-ジブromoフェノール、3,5-ジクロロ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、3,5-ジブromo-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、2,4-ジクロロ安息香酸、3,5-ジクロロ安息香酸、2,4-ジブromo安息

香酸、3, 5-ジブromo安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジブromo安息香酸メチル、2, 4-ジブromo安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、2, 4-ジブromo安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジブromo安息香酸-*t*-ブチルなどを挙げることもでき、好ましくは*m*-ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。

上記一般式(11)に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0025】

重合体(1)中の繰り返し構造単位の割合は、上記一般式(1)において、*g*は5~100モル%、好ましくは5~95モル%、*h*は0~95モル%、好ましくは0~90モル%、*i*は0~95モル%、好ましくは0~90モル%(ただし、 $g + h + i = 100$ モル%)である。

*g*が5モル%未満(*h*または*i*が95モル%を超える)では、重合体の有機溶剤への溶解性が劣る場合がある。

#### 【0026】

重合体(1)を製造する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系が好ましく、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

#### 【0027】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げるができる。これらのうち、特に塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2' - ビピリジン、1, 5 - シクロオクタジエン、1, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンなどを挙げるができるが、トリフェニルホスフィン、2, 2' - ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1 種単独でまたは2 種以上を組合わせて用いることができる。

## 【 0 0 2 9 】

さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属 (塩) としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2 - トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2' ビピリジン、臭化ニッケル2, 2' ビピリジン、ヨウ化ニッケル2, 2' ビピリジン、硝酸ニッケル2, 2' ビピリジン、ビス (1, 5 - シクロオクタジエン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスファイト) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムなどを挙げるができるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2' ビピリジンが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

## 【 0 0 3 1 】

また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げるができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム

、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0032】

このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属（塩）が、上記一般式（3）、（10）～（11）の化合物の総量1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満であると、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0033】

このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0034】

また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式（3）、（10）～（11）の化合物の総量1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

【0035】

さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式（3）、（10）～（11）の化合物の総量1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満であると、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0036】

本発明で使用するこのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N

、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0037】

重合溶媒中における上記一般式(3)、(10)～(11)の化合物の総量の濃度は、通常、1～100重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0038】

また、上記重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～80℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

なお、上記重合体(1)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000～1,000,000である。

【0039】

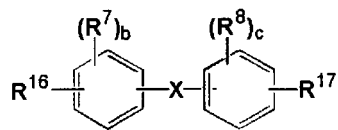
重合体(2)；

一般式(2)で表される重合体は、例えば、下記一般式(12)～(14)に示す化合物を含むモノマーを触媒系の存在下に重合することによって製造することができる。

【0040】

一般式(12)

【化14】



【0041】

[一般式(12)中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、Xは-CQQ'- (ここでQ、Q'は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す)に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少



なくとも 1 種であり、b、c は 0 ～ 4 の整数を示し、 $R^{16}$  は、 $R^{17}$  は水酸基、ハロゲン原子、 $-OM$  基 (M はアルカリ金属である) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を示す。]

【 0 0 4 2 】

前記一般式 (1 2) に示す化合物 (モノマー) の具体例としては、例えば

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-クロロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

ビス (4-クロロフェニル) メタン、

ビス (4-クロロフェニル) ジフェニルメタン、

2, 2-ビス (4-クロロ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-クロロ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス (4-クロロフェニル) プロパン、

- 2, 2-ビス (4-クロロ-3-メチルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-クロロ-3-プロペニルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-クロロ-3-フルオロフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-クロロ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-クロロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、
- ビス (4-ブロモフェニル) メタン、
- ビス (4-ブロモフェニル) ジフェニルメタン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパ  
ン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロ  
パン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3-メチルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3-プロペニルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3-フルオロフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-ブロモ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、
- ビス (4-フルオロフェニル) メタン、
- ビス (4-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、
- 2, 2-ビス (4-フルオロ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン  
、
- 2, 2-ビス (4-フルオロ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロ  
パン、
- 2, 2-ビス (4-フルオロ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロブ  
ロパン、
- 2, 2-ビス (4-フルオロフェニル) プロパン、
- 2, 2-ビス (4-フルオロ-3-メチルフェニル) プロパン、

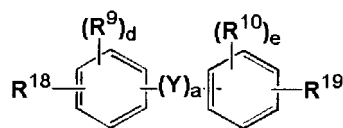
2, 2-ビス(4-フルオロ-3-プロペニルフェニル)プロパン、  
 2, 2-ビス(4-フルオロ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、  
 2, 2-ビス(4-フルオロ-3-フルオロフェニル)プロパン、  
 2, 2-ビス(4-フルオロ-3, 5-ジフルオロフェニル)プロパンなどを挙  
 げることができる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含  
 有する塩基性化合物によって、水酸基を-OM基(Mはアルカリ金属である)に  
 置換させても良い。

本発明においては、前記一般式(12)に示す化合物を2種以上共重合するこ  
 ともできる。

【0043】

一般式(13)

【化15】



【0044】

[一般式(13)中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素  
 基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリアル基または  
 ハロゲン原子、R<sup>18</sup>は、R<sup>19</sup>は水酸基、ハロゲン原子、-OM基(Mはアルカリ  
 金属である)からなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、Yは-O-、-C  
 O-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO<sub>2</sub>-およびフェニレン基の群  
 から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、d、eは0~4の  
 整数を示す。]

【0045】

前記一般式(13)に示す化合物としては、例えば、

4, 4'-ジクロロビフェニル、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-  
 ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジヒドロキ  
 シビフェニル、

4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、

4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルビフェニル、  
 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジエチルビフェニル、  
 4, 4' - ジメチルヒドロキシ - 3, 3' , 5, 5' - テトラフルオロビフェニル、  
 4, 4' - ジブromoオクタフルオロビフェニル、  
 4, 4' - ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル、  
 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ビス (4 - ヒドロキシ) ビフェニル、  
 4, 4' - ジクロロ - 2, 2' - トリフルオロメチルビフェニル、  
 4, 4' - ジブromo - 2, 2' - トリフルオロメチルビフェニル、  
 4, 4' - ジヨード - 2, 2' - トリフルオロメチルビフェニル、  
 ビス (4 - クロロフェニル) スルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、

ビス (4 - クロロフェニル) エーテル、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、

4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、  
 2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン  
 などを挙げるができる。

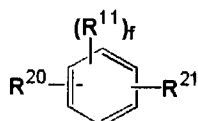
上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を -OM 基 (M はアルカリ金属である) に置換させても良い。

前記一般式 (13) に示す化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0046】

一般式 (14)

【化 16】



【0047】

[一般式 (14) 中、 $R^{11}$  は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、シアノ基、ニトロ

基、炭素数 1～20 のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  は、 $-OSO_2Z$ （ここで、 $Z$  はアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。）、塩素原子、臭素原子または沃素原子を示し、 $f$  は 0～4 の整数を示す。]

## 【 0 0 4 8 】

前記一般式 (14) に示す化合物としては、例えば、

1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、2, 3-ジヒドロキシトルエン、2, 5-ジヒドロキシトルエン、2, 6-ジヒドロキシトルエン、3, 4-ジヒドロキシトルエン、3, 5-ジヒドロキシトルエン、*o*-ジクロロベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*o*-ジヨードベンゼン、*o*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジブロモトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジブロモトルエン、3, 4-ジヨードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*m*-ジヨードベンゼン、*m*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジブロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジブロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジブロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 4-ジクロロベンジルアルコール、3, 5-ジクロロベンジルアルコール、2, 4-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジクロロフェノール、3, 5-ジブロモフェノール、3, 5-ジクロロ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、3, 5-ジブロモ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、2, 4-ジクロロ安息香酸、3, 5-ジクロロ安息香酸

、2, 4-ジブロモ安息香酸、3, 5-ジブロモ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジブロモ安息香酸メチル、2, 4-ジブロモ安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、2, 4-ジブロモ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジブロモ安息香酸-*t*-ブチルなどを挙げることもできる。

上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-OM基（Mはアルカリ金属である）に置換させても良い。

前記一般式（14）に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

一般式（2）で表される重合体中の繰り返し構造単位の割合は、上記一般式（2）において、*j* は0～100モル%、*k* は0～100モル%（ただし、*j* + *k* = 100モル%）である。

#### 【0049】

一般式（2）で表されるの重合体の合成方法として、ビスフェノール化合物とジハロゲン化化合物をアルカリ金属化合物の存在下で、溶剤中で加熱することにより得られる。

上記ビスフェノール化合物とジハロゲン化化合物の使用割合は、ビスフェノール化合物が45～55モル%、好ましくは48～52モル%、ジハロゲン化化合物が55～45モル%、好ましくは52～48モル%である。ビスフェノール化合物の使用割合が45未満や55を越えると重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の塗布性が劣る場合がある。

この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げることもできる。

これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

アルカリ金属化合物の使用量は、ビスフェノール化合物に対して、通常、100～400モル%、好ましくは100～250モル%である。

また、反応を促進させるため、金属銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、ギ酸第一銅、ギ酸第二銅などの助触媒を使用しても良い。

この助触媒の使用量は、ビスフェノール化合物に対し、通常、1～50モル%、好ましくは1～30モル%である。

#### 【0050】

反応に使用する溶剤としては、例えばピリジン、キノリン、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン（アルコキシル基の炭素数は1～4）、トリアルコキシベンゼン（アルコキシル基の炭素数は1～4）、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。

これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

一般式（2）で表される重合体を合成する際の反応濃度としては、モノマーの重量を基準として、2～50重量%、反応温度としては50～250℃である。

また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶液をろ過することや反応溶液を重合体に対して貧溶剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。

このようにして得られる一般式（2）で表される重合体のGPC法による重量平均分子量は、通常、500～500,000、好ましくは800～100,000である。

#### 【0051】

##### （B）有機溶剤

本発明の膜形成用組成物は、（A）成分を、（B）有機溶剤に溶解または分散してなる。

本発明に使用する（B）有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4

ートリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサンジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘ



キシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢

酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。

これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0052】

##### その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、（A）成分以外の有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物、ラジカル発生剤、重合性の二重結合を含有する化合物、重合性の三重結合などの成分を添加してもよい。

コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30 m $\mu$ 、好ましくは10～20 m $\mu$ 、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製のオスカルなどが挙げられる。

コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

上記有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、デンドリ

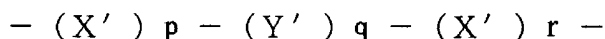
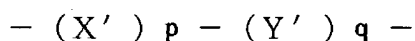
マー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などを有する重合体が挙げられる。

具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては、下記の様なブロック構造を有する化合物が挙げられる。



[一般式中、 $X'$  は  $-CH_2-CH_2-O-$  で表される基を、 $Y'$  は  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$  で表される基を示し、 $p$  は 1 ~ 9 0、 $q$  は 1 0 ~ 9 9、 $r$  は 0 ~ 9 0 の数を示す。]

【 0 0 5 4 】

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げる事ができる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

#### 【0055】

界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げる事ができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げる事ができる。

#### 【0056】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまた

はフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

また、市販品としては、メガファック F 1 4 2 D、同 F 1 7 2、同 F 1 7 3、同 F 1 8 3〔以上、大日本インキ化学工業（株）製〕、エフトップ E F 3 0 1、同 3 0 3、同 3 5 2〔新秋田化成（株）製〕、フロラード F C - 4 3 0、同 F C - 4 3 1〔住友スリーエム（株）製〕、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6〔旭硝子（株）製〕、B M - 1 0 0 0、B M - 1 1 0 0〔裕商（株）製〕、N B X - 1 5〔（株）ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファック F 1 7 2、B M - 1 0 0 0、B M - 1 1 0 0、N B X - 1 5 が特に好ましい。

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、S H 7 P A、S H 2 1 P A、S H 3 0 P A、S T 9 4 P A〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製〕などを用いることができる。これらの中でも、上記 S H 2 8 P A、S H 3 0 P A が特に好ましい。

界面活性剤の使用量は、（A）成分 1 0 0 重量部に対して、通常、0. 0 0 0 0 1 ~ 1 重量部である。

これらは、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用しても良い。

#### 【 0 0 5 7 】

シランカップリング剤としては、例えば、3 - グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、

N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【 0 0 5 8 】

トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、1, 3-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、1, 4-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) エーテル、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) メタン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) スルホン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) スルフィド、2, 2-ビス [4- (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3, 5-トリス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-メチル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-フェニル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメ

チルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレンなどが挙げられる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

#### 【0059】

ラジカル発生剤としては、例えば、イソブチリルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (ネオデカノイルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ (2-エチルヘキシルパーオキシ) ジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ) ジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニクパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパ

ーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；

ジベンジル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジフェニルビベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジフェニル- $\alpha$ -メトキシビベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジフェニル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシビベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルビベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシビベンジル、3, 4-ジメチル-3, 4-ジフェニル-*n*-ヘキサン、2, 2, 3, 3



ーテトラフェニルコハク酸ニトリルなどのビベンジル化合物を挙げることができる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0060】

重合性の二重結合を含有する化合物としては、例えば、アリルベンゼン、ジアリルベンゼン、トリアリルベンゼン、アリルオキシベンゼン、ジアリルオキシベンゼン、トリアリルオキシベンゼン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアリルオキシアルカン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアリルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアリルアルケン類、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、N-アリルフタルイミド、N-アリルピロメリットイミド、N, N'-ジアリルウレア、トリアリルイソシアヌレート、2, 2'-ジアリルビスフェノールAなどのアリル化合物；

スチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、スチルベン、プロペニルベンゼン、ジプロペニルベンゼン、トリプロペニルベンゼン、フェニルビニルケトン、メチルスチリルケトン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルアルカン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルアルキン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルオキシアルカン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジビニルアルキン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアクリルオキシアルカン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアクリルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアクリルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメタクリルオキシアルカン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメタクリルアルケン類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメタクリルアルケン類、ビスアクリルオキシベンゼン、トリスアクリルオキシベンゼン、ビスメタクリルオキシベンゼン、トリスメタクリルオキシベンゼン、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルピロメリットイミドなどのビニル化合物；

2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンエーテル、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンなどを挙げることができる。

これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

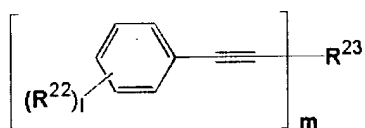
【0061】

重合性の三重結合を含有する化合物としては、例えば、下記一般式(15)および一般式(16)で表される化合物もしくはいずれか一方が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

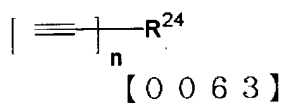
一般式 ( 1 5 )

【 化 1 7 】



一般式 ( 1 6 )

【 化 1 8 】



(一般式中、R<sup>23</sup>は2～m個の芳香族基を示し、R<sup>24</sup>は2～n個の芳香族基を示し、R<sup>22</sup>は炭素数1～3のアルキル基を示し、lは0～5の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に2～6の整数である。)

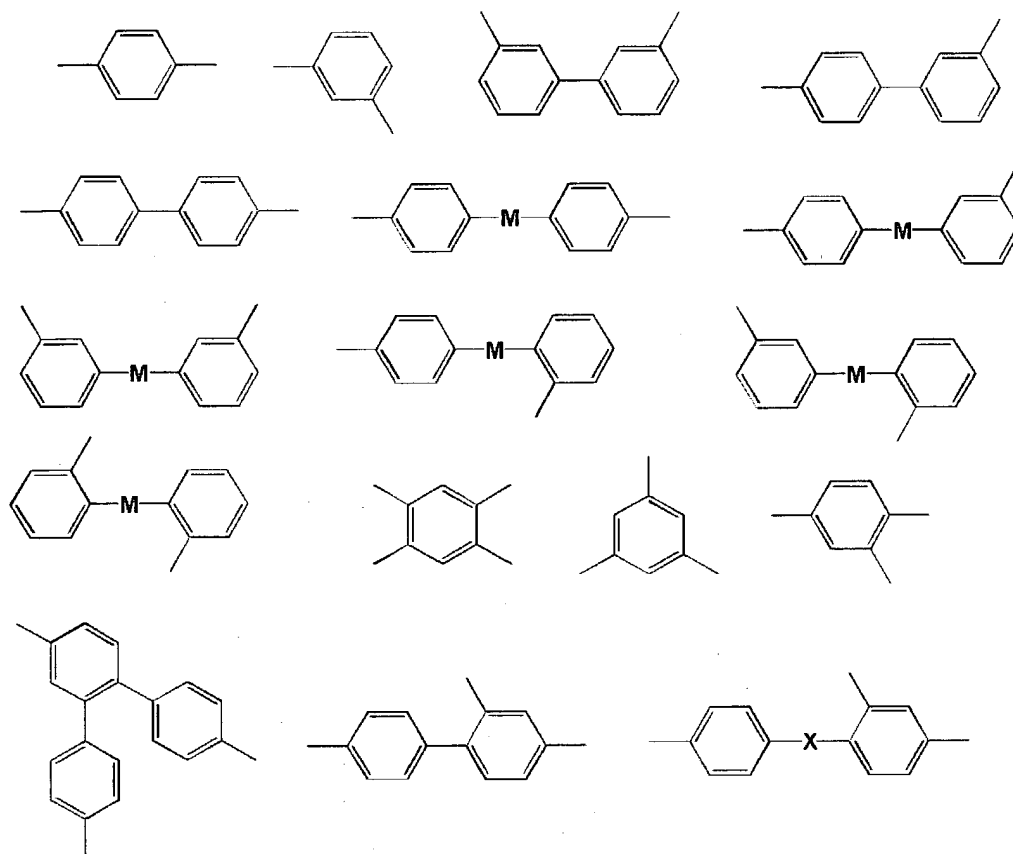
【 0 0 6 4 】

上記一般式 ( 1 5 ) において、R<sup>22</sup>は炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基を挙げることができる。また、一般式 ( 1 5 ) におけるR<sup>23</sup>および一般式 ( 1 6 ) におけるR<sup>24</sup>は、それぞれ2～m個および2～n個の芳香族基であり、例えば、以下の一般式 ( 1 7 ) に示す基を挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

一般式 ( 1 7 )

【化 1 9】



【 0 0 6 6 】

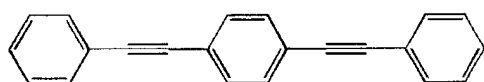
〔上記一般式中、Mは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、フルオレニル基から選ばれる少なくとも1種の基を示す。〕

かかる一般式(15)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の一般式(18)～(29)の化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

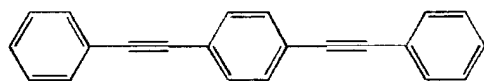
一般式 (18)

【化 2 0】



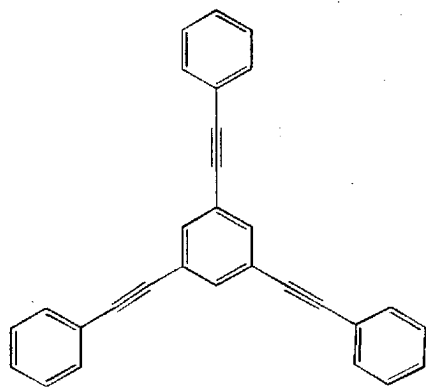
一般式 (19)

【化 2 1】



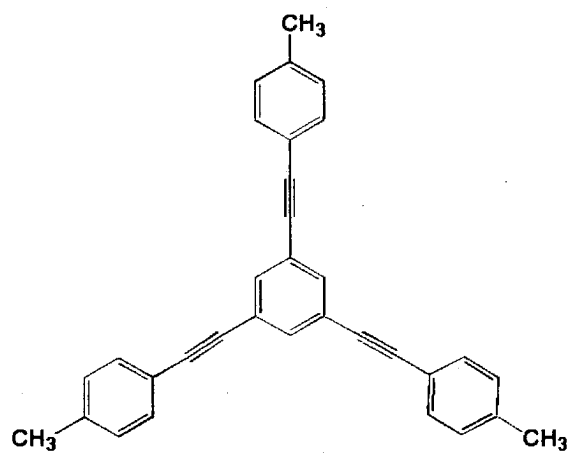
一般式 (20)

【化 2 2】



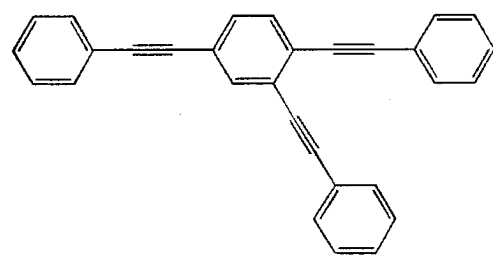
一般式 (21)

【化 2 3】



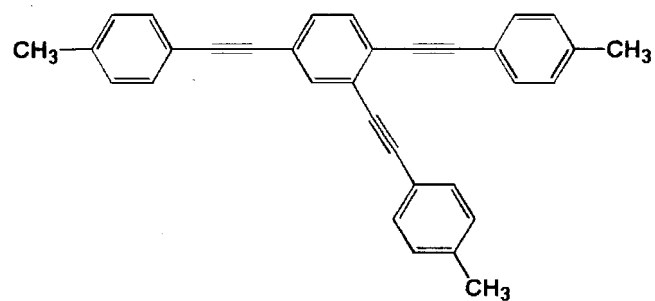
一般式 (22)

【化 2 4】



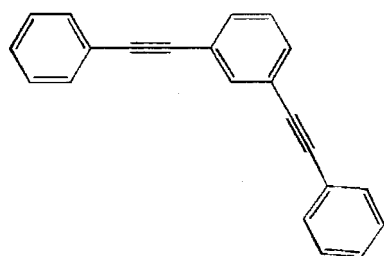
一般式 (23)

【化 2 5】



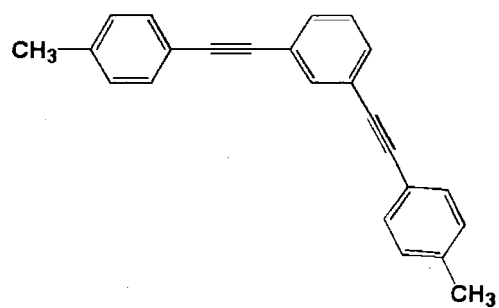
一般式 ( 2 4 )

【化 2 6】



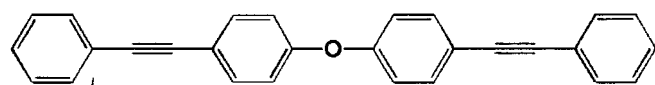
一般式 ( 2 5 )

【化 2 7】



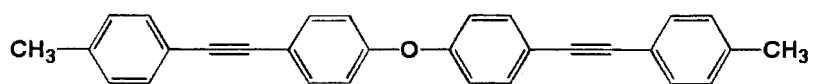
一般式 ( 2 6 )

【化 2 8】



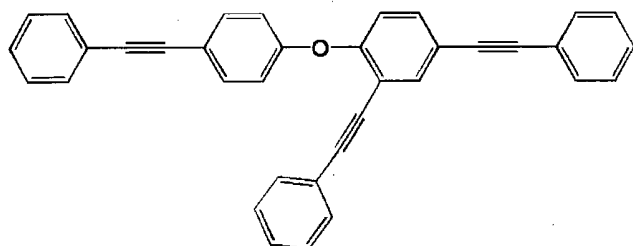
一般式 ( 2 7 )

【化 2 9】



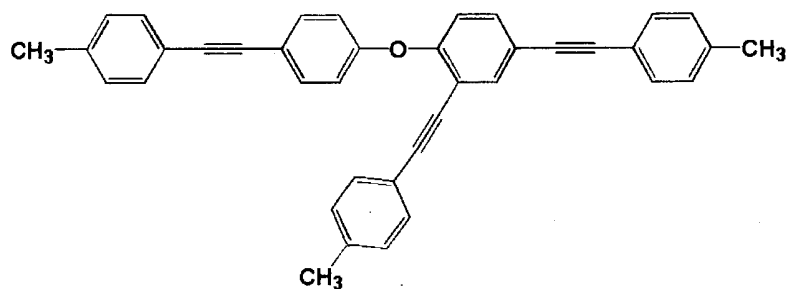
一般式 ( 2 8 )

【化 3 0】



一般式 ( 2 9 )

【化 3 1】



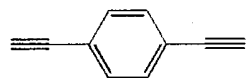
【 0 0 6 8 】

また、上記一般式 ( 1 6 ) で表される化合物の具体例としては、例えば、以下一般式 ( 3 0 ) ~ ( 3 5 ) の化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

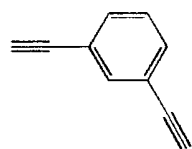
一般式 ( 3 0 )

【化 3 2】



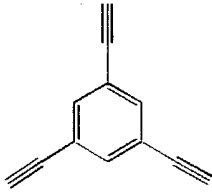
一般式 ( 3 1 )

【化 3 3】



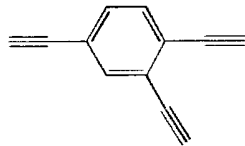
一般式 ( 3 2 )

【化 3 4】



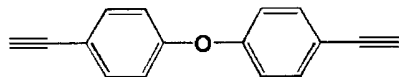
一般式 (3 3)

【化 3 5】



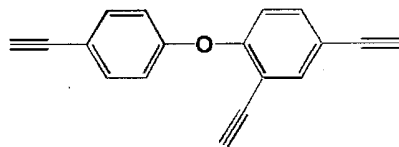
一般式 (3 4)

【化 3 6】



一般式 (3 5)

【化 3 7】



【0 0 7 0】

重合性の三重結合を含有する化合物としては、そのほか、エチニルベンゼン、ビス（トリメチルシリルエチニル）ベンゼン、トリス（トリメチルシリルエチニル）ベンゼン、トリス（トリメチルシリルエチニル）ベンゼン、ビス（トリメチルシリルエチニルフェニル）エーテル、トリメチルシリルエチニルベンゼンなどを挙げることができる。

これらの重合性の三重結合を含有する化合物は、1 種または 2 種以上を同時に使用しても良い。

【0 0 7 1】

本発明に使用する溶液の全固形分濃度は、好ましくは、2～30 重量%であり

、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0072】

本発明の組成物を、シリコンウエハ、 $\text{SiO}_2$ ウエハ、 $\text{SiN}$ ウエハなどの基材に塗布する際には、スピスコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0073】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5 $\mu\text{m}$ 程度、2回塗りで厚さ0.1～3 $\mu\text{m}$ 程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、層間絶縁膜となる塗膜（硬化膜）を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、フーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

また、電子線や紫外線を照射することによっても、塗膜を形成させることができる。

【0074】

このようにして得られる化学機械研磨ストッパー膜は、CMP処理に対する耐性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用途に有用である。

【0075】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0076】



重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料 1 g を、1 0 0 c c のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 1 5 0 - C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製の SHODEX A-8 0 M (長さ 5 0 c m)

測定温度：4 0 °C

流速：1 c c / 分

【0 0 7 7】

CMP 耐性

塗膜を以下の条件でCMP研磨した。

スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：4 0 0 g / c m<sup>2</sup>

研磨時間：1 8 0 秒

CMP前後での塗膜の膜厚変化と35万ルクスの表面観察用ランプでの外観検査から下記基準で評価した。

○：膜厚変化2%以下で塗膜に傷や剥がれが確認されない

×：膜厚変化が2%越える、あるいは塗膜に傷や剥がれが確認される

【0 0 7 8】

合成例 1

三つ口フラスコに、ヨウ化ナトリウム7.5 g、無水塩化ニッケル1.3 g、トリフェニルホスフィン15.7 g、酢酸により活性化させた亜鉛粉末19.6 g、および9,9-ビス(メチルスルフォニロキシ)フルオレン16.7 gを加え、24時間、真空下で乾燥したのち、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで充填した。次いで、乾燥N,N-ジメチルアセトアミド50 ml、乾燥テトラヒドロ

フラスコ 50 ml、および 2, 4-ジクロロトルエン 10.8 g を添加し、70℃ アルゴン気流下で攪拌したところ、反応液が褐色となった。そのまま、70℃ で 20 時間反応させたのち、反応液を 36% 塩酸 400 ml およびメタノール 1, 600 ml 混合液中に注ぎ、沈殿物を回収した。

得られた沈殿物を、クロロホルム中に加えて懸濁させ、2 規定塩酸水溶液で抽出を行ったのち、クロロホルム層をメタノールに注ぎ、沈殿物を回収、乾燥したところ、重量平均分子量 10, 300 の白色粉末状の重合体①を得た。

【0079】

#### 合成例 2

窒素導入管、ディーンスターク、冷却管を取り付けた 1 L の三口フラスコに、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 26.48 g、9, 9-ビス(4-ヒドロ-3-メチルキシフェニル)フルオレン 28.35 g、無水炭酸カリウム 45.60 g、ジメチルアセトアミド 500 mL、トルエン 150 mL をくわえ、窒素雰囲気下 140℃ で 3 時間加熱を行った。塩形成時に生成する水および過剰のトルエンを除去した後、反応溶液を室温まで冷却した。その後この反応液に 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 32.73 g を添加し、165℃ で 10 時間反応させた。冷却後、反応液を 10% HCl 含有メタノール 5 L に投じ再沈殿を行った。この沈殿物を濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空オーブンにて予備乾燥した。テトラヒドロフランにこの沈殿物を再溶解させ、不溶部を除去した後、メタノールに再沈殿させた。この再沈殿操作をもう一度繰り返すことによりポリマーを精製し、乾燥は真空オーブン中 80℃ で 12 時間行った。重量平均分子量 150000 の白色粉末状の重合体②を得た。

#### 合成例 3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 77.04 g とテトラメトキシシラン 24.05 g とテトラキス(アセチルアセトナート)チタン 0.48 g を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 290 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 60℃ に安定させた。次に、イオン交換水 84 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、60℃ で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 25 g を添加し、さらに 30 分間反応させ、

反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物（加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方）の重量平均分子量は、8,900であった。

#### 実施例 1

8インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて反応液①を塗布し、ホットプレート上で100℃で1分間、さらに420℃の窒素雰囲気のオーブン中で30分間基板を焼成し、基板Aを得た。この際の塗膜の膜厚は500nmに調整した。

合成例1で得られた重合体①2g、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン0.1g、1,3,5-トリエチニルベンゼン0.2gをシクロヘキサノン18gに溶解させ0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過した。この溶液を基板A上に、スピコート法を用いて膜厚100nmとなるように塗布し、ホットプレート上で100℃で2分間、さらに420℃の窒素雰囲気のオーブン中で30分間基板を焼成した。

この基板のCMP耐性を評価したところ、CMP前後での塗膜の膜厚変化は0.5%であった。また、CMP後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 実施例 2

合成例2で得られた重合体②2g、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン0.1g、1,3,5-トリエチニルベンゼン0.2gをシクロヘキサノン18gに溶解させ0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過した。この溶液を実施例1と同様な操作で得られた基板A上に、スピコート法を用いて膜厚100nmとなるように塗布し、ホットプレート上で100℃で2分間、さらに420℃の窒素雰囲気 of the オーブン中で30分間基板を焼成した。

この基板のCMP耐性を評価したところ、CMP前後での塗膜の膜厚変化は0.8%であった。また、CMP後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 実施例 3

実施例1と同様な操作で得られた基板A上に、市販のポリアリーレンエーテル溶液商品名SiLK I (Dow Chemical社製)をスピコート法で

膜厚 1 0 0 n m となるように塗布し、ホットプレート上で 1 0 0 ° C で 2 分間、さらに 4 2 0 ° C の窒素雰囲気の中オープン中で 3 0 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0 . 6 % であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様な操作で得られた基板 A 上に、市販のポリアリーレンエーテル溶液商品名 F L A R E 2 . 0 ( H o n e y w e l l 社製 ) をスピコート法で膜厚 1 0 0 n m となるように塗布し、ホットプレート上で 1 0 0 ° C で 2 分間、さらに 4 2 0 ° C の窒素雰囲気の中オープン中で 3 0 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0 . 7 % であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 実施例 5

実施例 1 において、基板 A の代わりに膜厚 5 0 0 n m の C V D - T E O S 膜付き基板を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0 . 7 % であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 実施例 6

実施例 2 において、基板 A の代わりに膜厚 5 0 0 n m の B l a c k D i a m o n d 膜 ( A p p l i e d M a t e r i a l s 社製 C V D 装置で製膜したカーボンドープ S i O <sub>2</sub> 膜 ) 付き基板を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0 . 7 % であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 比較例 1

実施例 1 で得られた基板 A を直接 CMP 処理したこと以外は実施例 1 と同様に評価を行った。

CMP 前後での膜厚変化は 5 % であり、CMP 後の塗膜で多数の傷が観察された。

#### 比較例 2

実施例 6 の B l a c k D i a m o n d 膜 ( A p p l i e d M a t e r i a l s 社製 C V D 装置で製膜したカーボンドープ  $\text{SiO}_2$  膜) 付き基板を直接 CMP 処理したこと以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。

CMP 前後での膜厚変化は 4 % であり、CMP 後の塗膜で数個の傷が観察された。

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、(A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方ならびに (B) 有機溶剤を含有する溶液を塗布並びに焼成することにより得られる化学機械研磨ストッパー膜を使用することにより、CMP 処理によるダメージの少ない半導体用塗膜 (層間絶縁膜用材料) を提供することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜やバリア膜のCMP処理によるダメージを低減する塗膜を提供すること。

【解決手段】 (A) 芳香族ポリアリーレンおよび／または芳香族ポリアリーレンエーテル、(B) 有機溶剤を含有する溶液を塗布並びに焼成することにより得られる化学機械研磨ストッパー膜。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 2 5 7 5 3 6

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 5 7 5 3 6
受付番号	5 0 0 0 1 0 8 9 4 0 7
書類名	特許願
担当官	宇留間 久雄 7 2 7 7
作成日	平成 1 2 年 8 月 3 0 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年 8月28日

特2000-257536

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名 ジェイエスアール株式会社